

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327302

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C01B 3/32
B01D 53/22
B01D 69/04
B01D 71/02
B01J 23/80
C01B 3/38
// H01M 8/06

(21)Application number : 11-136872

(71)Applicant : ZHONGGUO SHIYU KOFUN
YUGENKOSHI

(22)Date of filing : 18.05.1999

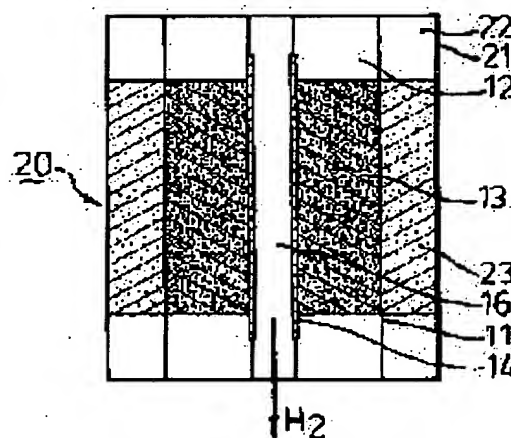
(72)Inventor : RIN YUI-MIN
REI MIN-HON

(54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING HIGH-PURITY HYDROGEN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for producing high-purity hydrogen by a reforming of hydrocarbon capable of solving a problem in a conventional technique.

SOLUTION: This apparatus is equipped with at least one reforming chamber 12 provided with a reforming catalyst bed 13, at least one hydrogen permeation thin film tube 14 which is built in the reforming chamber 12 so as to form a hydrogen gas isolation space 16 and permeates a hydrogen gas generated in the reforming catalyst bed 13 into the hydrogen gas isolation space 16 and at least one oxidation chamber 22 which is arranged closely to the reforming catalyst bed 13, provided with an oxidation catalyst bed 23 in the interior of the chamber, at least partially isolated from the thin film tube 14 by the reforming catalyst bed 13, burns an impermeable gas in the thin film tube 14 and supplies heat to the reforming chamber 12. A high-purity hydrogen is produced by the apparatus.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-327302

(P2000-327302A)

(43)公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	A 4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 G 0 4 0
69/04		69/04	4 G 0 6 9
71/02	5 0 0	71/02	5 0 0 5 H 0 2 7
B 0 1 J 23/80		B 0 1 J 23/80	M

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-136872

(22)出願日 平成11年5月18日(1999.5.18)

(71)出願人 599067525

チョンクオシーユーグーフウンユーシェン
コンシー

台湾, タイペイ シー, チョン-ホア ル
ー, 1トアン, 83 ハウ

(72)発明者 リン ユーミン

台湾, シンチュウ シエン, チョウトン
チェン, チュン-シン ルー, 4トアン,
195-6 ハウ

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

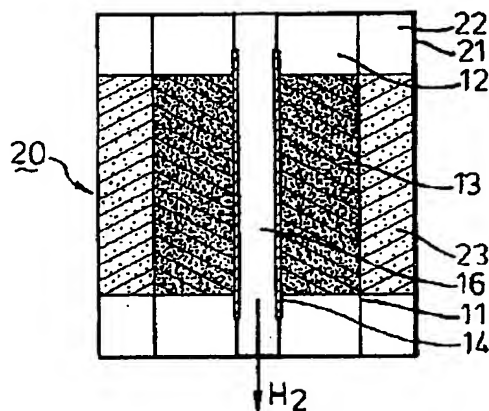
(54)【発明の名称】 高純度水素の製造方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】 従来技術における問題点を解決できる炭化水素の改質による高純度水素の製造方法及びその装置を提供する。

【解決手段】 改質触媒ベッド13を具えた少なくとも一つの改質室12と、水素ガス隔離空間16を形成するよう該改質室12に内装されて、該改質触媒ベッド13で生じた水素ガスを該水素ガス隔離空間16内へ透過させる少なくとも一つの水素ガス透過性薄膜管14と、上記改質触媒ベッド13と密接して設けられ、その内部に酸化触媒ベッド23を具えて少なくとも一部分改質触媒ベッド13により上記薄膜管14と隔離され、該薄膜管14の不透過ガスを燃焼させると共に熱を該改質室12に供給する少なくとも一つの酸化室22と、を含む装置で高純度水素を製造する。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭質燃料をその触媒作用により水蒸気改質して水素ガスを生成させるための改質触媒ベッドを装入した少なくとも一つの改質室と、

上記改質触媒ベッドに被覆されて水素ガス隔離空間を形成するよう上記改質室内に装され、且つ該改質触媒ベッドで生じた水素ガスを該水素ガス隔離空間内へ透過させ得る少なくとも一つの水素ガス透過性薄膜管と、

上記改質触媒ベッドと密接して設けられ、内部に酸化触媒ベッドを保持して改質触媒ベッドの少なくとも一部分により上記薄膜管と隔離され、該薄膜管の不透過ガスを燃焼させると共に熱を該改質室に供給する少なくとも一つの酸化室と、を含んでなる高純度水素の製造装置。

【請求項2】 外側ケーシング及び該外側ケーシング内に同心設置される管状部材を具えて、該管状部材が改質室を画成して改質触媒ベッドを収容し、上記薄膜管が該管状部材内に同心設置されて該改質触媒ベッドにより被覆され、上記酸化室が該外側ケーシングと該管状部材との間に設けられて酸化触媒ベッドを収容するようにしてなる請求項1に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項3】 外側ケーシング及び互いに所定間隔に該外側ケーシング内の長手向きに延設される複数の管状部材を具えて、該外側ケーシングが画成する改質室内に収容された改質触媒ベッドが複数の薄膜管を被覆し、該複数の薄膜管が互いに所定間隔を呈して該改質室内に長手向きに延設され、該複数の管状部材が該複数の薄膜管と適当な間隔で該改質触媒ベッドに被覆されて、該管状部材が複数の酸化室を画成するようにしてなる請求項1に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項4】 外側ケーシング及び互いに所定間隔に該外側ケーシング内の長手向きに延設される複数の管状部材を具えて、それら管状部材が複数の改質室を画成して該外側ケーシングが酸化室を区画し、酸化触媒ベッドが管状部材及び管状部材内の改質触媒ベッドを被覆して、それぞれの管状部材が少なくとも一つの薄膜管を収容し、各管状部材内の改質触媒が該薄膜管を被覆するようにしてなる請求項1に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項5】 上記水素ガス透過性薄膜管が多孔性基材及び該多孔性表面に位置する薄い金属層を含んでなる請求項1に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項6】 上記多孔性基材が多孔性ステンレス材を含んでなる請求項5に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項7】 上記多孔性基材が多孔性セラミック材を含んでなる請求項5に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項8】 上記薄い金属層がパラジウムとパラジウム合金からなる群から選ばれてなる請求項6に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項9】 上記薄い金属層がパラジウムとパラジウム合金からなる群から選ばれてなる請求項7に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項10】 上記多孔性基材の厚さ範囲が0.5～2mmであって、上記薄い金属層の厚さ範囲が1～20μmである請求項5に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項11】 上記改質触媒ベッドが銅が主な触媒物質、鉄が主な触媒物質及びニッケルが主な触媒物質であるものからなる群から選ばれてなる請求項1に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項12】 上記酸化触媒ベッドをパラジウムと白金からなる群から選んでなる請求項1に記載の高純度水素の製造装置。

【請求項13】 改質触媒ベッドを装着した改質室を設けて、該改質室に該改質触媒ベッドに被覆されるよう水素ガス透過性薄膜管を内装し、該薄膜管により水素ガス隔離空間を区画させる工程と、

上記改質室に密接して酸化室を設け、該酸化室内に酸化触媒ベッドを装設する工程と、

上記改質触媒ベッド内に炭質燃料を含んだ混合物を供給して、水蒸気改質反応を行わせて水素ガス及びその他の改質ガスを生じさせる工程と、

上記水素ガス隔離空間より水素ガスを抽出する工程と、上記その他の改質ガスを該酸化室に導入して触媒酸化を行い、該その他の改質ガスを無汚染ガスに変える工程と、

を含んでなる高純度水素の製造方法。

【請求項14】 上記水素ガス透過性薄膜管が多孔性基材及び該多孔性表面に位置する薄い金属層を含んでなる請求項13に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項15】 上記多孔性基材が多孔性ステンレス材を含んでなる請求項14に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項16】 上記多孔性基材が多孔性セラミック材を含んでなる請求項14に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項17】 上記薄い金属層をパラジウムとパラジウム合金からなる群から選ぶ請求項15に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項18】 上記薄い金属層をパラジウムとパラジウム合金からなる群から選ぶ請求項16に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項19】 上記多孔性基材の厚さ範囲が0.5～2mmであって、上記薄い金属層の厚さ範囲が1～20μmである請求項14に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項20】 上記改質触媒ベッドを銅が主な触媒物質、鉄が主な触媒物質及びニッケルが主な触媒物質であるものからなる群から選ぶ請求項13に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項21】 上記酸化触媒ベッドをパラジウムと白金からなる群から選ぶ請求項13に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項22】 上記水蒸気改質反応を250～550℃の温度範囲の下で行う請求項13に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項23】 上記水素ガスを2～20atm（0.20～2.0MPa）の範囲の透過圧力差で抽出する請求項13に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項24】 上記炭質燃料をメタノール、エタノール、ガソリン、石油及びこれら混合物からなる群の中から選ぶ請求項13に記載の高純度水素の製造方法。

【請求項25】 上記混合物がメタノール及び水蒸気を含んで、該メタノールが $0.5 \sim 30 \text{ h}^{-1}$ の供給速度 (WHSV) で供給され、該水蒸気と該メタノールのモル比が1:2である請求項24に記載の高純度水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は炭質燃料の水蒸気改質による高純度水素の製造方法及びその装置に関し、該装置は水素透過性薄膜チューブ及び酸化触媒ベッドを設けた酸化室を含んでいる。

【0002】

【従来の技術】 水蒸気改質により、炭化水素或いは炭質燃料、例えばメタノール、エタノール、ガソリン、石油及びその類似物から水素ガスを製造して色々な異なる用途に供する技術は従来からすでに開示されており、本発明は特に炭質燃料の水蒸気改質により水素ガスを生成して電動自動車及び工場現場発電に使われている燃料電池に供するものである。

【0003】 炭化水素或いは炭質燃料、例えばメタノールの水蒸気改質は一種の可逆及び吸熱反応であり、したがって、熱を供給して反応の進行を促進し平衡状態で反応させるようにする必要がある。水蒸気改質反応の歩留りは反応が平衡状態にある下でしか最大に達することができず、低温下においては歩留りが比較的低いため、十分な水素ガス歩留りを得るには通常水蒸気改質の反応温度を $700 \sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで上昇させることを要する。このような高い反応温度は、反応過程で生成物の一種を抽出して反応の平衡状態を崩すことにより元来の歩留りを保ちながら下げることができる。

【0004】 これまで、炭質燃料の水蒸気改質によって得られる水素ガスは一般に約70%純度の程度で、この純度を更に一歩進んで約96%まで純化しなければ技術的にも経済的にも燃料電池に適さない。

【0005】 半導体産業で見受けられるように、高純度水素ガスは一層の薄いパラジウム或いはパラジウム合金薄膜を利用して得ることができるが、それら薄膜の水素ガス透過量が低いため、表面積を広くする必要があって費用も高く、工業的な規模には採算が合わない。特に、高温や高圧の環境で使用するには該金属薄膜の厚さは通常薄すぎて十分な機械強度を有していない。

【0006】 米国特許第 5,451,386号明細書には、一種のチューブ状多孔性セラミック担体内周面にパラジウム金属層を析出させてなるチューブ式多孔性セラミック担体が開示されており、上記従来の薄膜に比べて、この種

の薄膜を使用すると比較的高い水素ガス透過量及び選別性が得られ、このような薄膜は例えばアンモニアの分解促進に用いて高温で水素ガスを分離する場合に、比較的優れた機械強度を具えている。該セラミック担体は高温及び高圧の下に使用できるものの、如何なる欠陥をも発生させないためには、該パラジウム金属層薄膜の厚さを $10 \mu\text{m}$ 以上にしなければならない。しかし乍ら、透過量を向上させるには該パラジウム金属層薄膜の厚さを低下させることに頼らなければならない筈で、上記のような制限は水素ガスの透過量向上を妨げる。

【0007】 上記米国特許明細書における Buxbaum氏などの開示によれば、ニオブ円盤上に析出した $2 \mu\text{m}$ 厚さのパラジウム薄膜により水素ガスを抽出する際、 500°C 以上の温度になると、ニオブ金属がパラジウム金属中に拡散して、水素ガスが該パラジウム薄膜を透過できなくなり機能を失う。

【0008】 また、米国特許第 5,741,474号明細書には、炭化水素及び/又は酸素原子含有炭化水素を改質して水素含有改質ガスを形成し、しかる後に該改質ガスから水素ガスを分離して高純度水素ガスを製造するシステムが開示されており、この種のシステムは水蒸気改質及び部分酸化に使われる触媒を取付けた改質室と、水素分離薄膜、例えばパラジウム或いはパラジウム-銀合金薄膜とを含み、該部分酸化によって生じた熱と不透過ガスを燃焼して生じた熱が該改質反応を持続させる。しかし乍ら、該不透過ガスを燃焼させるには更に余分な燃料で燃焼させなければならないと同時に、その燃焼は屢々極めて高い温度の下で行われるので、装置を特殊材料で造って大量の熱が流失するのを防がなくてはならず、且つ該不透過ガスの燃焼は必ずしも完全に汚染ガスが生じない程度に転化してから放出されるとは限らない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記数々の問題点が解決された、炭化水素或いは炭質燃料の改質による高純度水素の製造方法及びその装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の炭質燃料の水蒸気改質による高純度水素の製造装置は、少なくとも一つの炭質燃料を触媒作用により水蒸気改質して水素ガスを生成させるための改質触媒ベッドを具えた改質室と、上記改質触媒ベッドに被覆されて水素ガス隔離空間を形成するよう該改質室内に装され、且つ該改質触媒ベッドで生じた水素ガスを該水素ガス隔離空間内へ透過させ得る少なくとも一つの水素ガス透過性薄膜管と、上記改質触媒ベッドと密接して設けられ、内部に酸化触媒ベッドを具えて改質触媒ベッドの少なくとも一部分により上記薄膜管と隔離され、該薄膜管の不透過ガスを燃焼させると共に熱を該改質室に供給する酸化室と、を含む。

【0011】また、本発明の炭質燃料の水蒸気改質による高純度水素の製造方法は、改質触媒ベッドを装着した改質室を設けて、該改質室に該改質触媒ベッドに被覆されるよう水素ガス透過性薄膜管を内装し、該薄膜管により水素ガス隔離空間を画成させる工程と、該改質室に密接して酸化室を設け、該酸化室内に酸化触媒ベッドを装設する工程と、該改質触媒ベッド内に炭質燃料を含んだ混合物を供給して、水蒸気改質反応を行わせて水素ガス及びその他の改質ガスを生じさせる工程と、該水素ガス隔離空間より水素ガスを抽出する工程と、上記その他の改質ガスを該酸化室に導入して触媒酸化を行い、該その他の改質ガスを無汚染ガスに変える工程と、を含む。

【0012】好ましくは、本発明に使われる水素ガス可透過薄膜は多孔性基材及び薄い金属層を具えて、該金属層はパラジウム及びパラジウム合金からなる群から選ばれ、該金属層は該基材表面に位置する。該多孔性基材は多孔性ステンレス材料及び多孔性セラミック材料からなる群から選ばれ、該基材の厚さは約0.5mm～2mmの範囲にあって、該金属層の厚さは約1～20μmの範囲にある。

【0013】改質触媒ベッドは銅を基にした触媒物質、鉄を基にした触媒物質及びニッケルを基にした触媒物質からなる群から選択され、酸化触媒ベッドはパラジウム及び白金触媒からなる群を含む。炭質燃料の水蒸気改質反応は250～550℃の範囲で行うことができ、改質された水素ガスは2～20atm（0.20～2.0MPa）の範囲の薄膜透過圧力差の下で抽出される。炭質燃料はメタノール、エタノール、ガソリン、石油及びこれら混合物からなる群の中から選ばれ、本発明における一実施例の改質室に送入される混合物はメタノール及び水蒸気を含み、該メタノールは0.5～30h⁻¹のWHSV（重量空間速度(Weight Hourly Space Velocity)）で供給され、水蒸気とメタノールのモル比は1：2である。

【0014】上記のように構成された本発明は、酸化室内で酸化触媒ベッドを使用しているため、比較的低い温度で炭質燃料及び不透過改質ガスを酸化して改質室に熱を供給できると共に、該不透過改質ガスを完全に無汚染ガスに転化して排出することができ、該不透過改質ガスを処理するための余計な装置を必要としない。

【0015】また、水素ガス透過流量を向上させたことにより改質温度及び薄膜両側圧力差を比較的低いレベルに低めることができ、このような高い水素ガス透過流量は該炭質燃料や炭化水素の転化率を高めて、甚だしい場合には90%以上にも高めることができる。そして、改質温度及び薄膜両側圧力差の低下から反応器全体を比較的廉価な材料で製作できて、熱エネルギーを節減して水素

ガス可透過薄膜の機械強度及び安定度に対する悪影響を軽減できる利点があると同時に、このような高い水素ガス透過流量は装置の体積をより小型化させる可能性があり、電動自動車や工場現場発電に利用される燃料電池と接続して適用できる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態に基づいて具体的に説明するが、本発明はこの例だけに限定されない。図1に示す如く、本発明による装置はシングルジャケットチューブ形反応器10として造られて、該反応器10はケーシングとする外管11内部に改質室12を画成し、且つ内管14を同心状に保持する。該改質室12内には改質触媒ベッド13が内装されて、該内管14を該改質触媒ベッド13により長手向きに延伸嵌挿する状態に包囲把持し、該内管14は支承式薄膜管であって内部に水素ガス隔離空間16を仕切る。

【0017】〔実施例1〕この実施例では、テストを図1の設備によって行い、その内管或いは支承式薄膜管14は支承式パラジウム薄膜管であって、多孔性ステンレス担体表面に無電解メッキを施してなり、該多孔性ステンレス担体は米国のMott Metallurgical社から購入した1mm厚さ及び0.5μmろ過等級を具えたもので、そのパラジウム層の厚さは約15μmである。整備された該支承式パラジウム薄膜管を各種異なる温度及び圧力の下でテストした結果、該支承式薄膜管の水素ガス透過挙動はジーベルト（Sieverts）の法則に準じ、水素ガス可透過率の測定値範囲は約3～10m³/m²・h・atm^{0.5}で、水素ガス選択率範囲H₂/N₂は100～5,000である。三種のそれぞれ薄膜1、薄膜2及び薄膜3が異なる支承式パラジウム薄膜管を幾つかの実験に使用する。

【0018】実験において、水素ガスと窒素ガスが外管11の一端から該改質室12内へ入り、該改質室内の水素ガスが該改質室12と水素ガス隔離空間16との薄膜両側圧力差により連続的に該水素ガス隔離空間16内に吸取られて、該改質室12内に残留した不透過ガスは該外管11から流出する。

【0019】水素ガス可透過流量（各単位薄膜表面積当りの水素ガス透過流量）及びH₂/N₂選択率（単一水素ガスと窒素ガスの透過流量比）の異なる温度及び圧力の下における結果を表1、表2及び表3に示す。該支承式薄膜の透過側（下流側）は大気圧に維持される。なお、以下の表中のatmを単位とする圧力は、その数値に0.101を乗じることでMPaを単位とするものに変換される。

【0020】

【表1】

表 1

薄膜 1、	操作温度：350℃		水素ガス隔離空間圧力：1 atm	
薄膜両側圧力差、atm	3	6	9	11
H ₂ 可透過率、m ³ /m ² ・h	4.29	7.41	10.20	11.89
選択率、H ₂ / N ₂	3508	3977	3037	2831

【0021】

* * 【表2】

表 2

薄膜 2、	薄膜両側圧力差：6 atm、		水素ガス隔離空間圧力：1 atm	
操作温度、℃	350	375	400	450
H ₂ 可透過率、m ³ /m ² ・h	4.35	5.01	5.64	6.47
選択率、H ₂ / N ₂	224	235	252	284

【0022】

※ ※ 【表3】

表 3

薄膜 3、	薄膜両側圧力差：3 atm、		水素ガス隔離空間圧力：1 atm		
操作温度、℃	250	300	325	350	375
H ₂ 可透過率、m ³ /m ² ・h	4.27	5.25	5.86	6.24	6.90
選択率、H ₂ / N ₂	96	127	157	183	195

【0023】【実施例2】図1の設備及び実施例1の支承式薄膜管を使用して、該支承式薄膜管の水素ガス可透過率を研究するためのその他のテストを行う。その操作温度は 350℃で、水素ガス及び窒素ガスの濃度はそれぞれ50%で、水素ガス隔離空間の内部圧力は1～2 atm(0.★30

★10～0.20MPa)であり、透過を経た水素ガス純度は99.5%である。それらテストの結果を表4に示す。

【0024】

【表4】

表 4

水素ガス透過流量、 m ³ /m ² ・h		水素ガス隔離空間：atm	
		1	2
改質室内部圧力、 atm	3	0.53	—
	3.7	0.78	—
	4.5	0.98	0.17
	5	1.13	0.41
	5.7	—	0.77

【0025】表4は該水素ガス隔離空間内での高圧操作の実行可能性を説明するもので、この実行可能性により後続の水素ガスを圧力容器内に圧入する工程で圧縮に要するエネルギーを節減することができる。

【0026】【実施例3】図1のシングルジャケットチューブ形反応器10と従来の薄膜管を具えていない反応器の水素ガス出口濃度の比較を行う。

【0027】図1に示す如く、炭質燃料及び水を外管11の一端より改質室12へ送込んで、改質触媒により水蒸気

改質反応を行う。改質室12内にある改質された水素ガスは改質の過程で該改質室12と水素ガス隔離空間16との薄膜両側圧力差により連続的に水素ガス隔離空間16に抽出され、水素ガス隔離空間16に抽出されない水素ガス及び改質されたガス中の残留ガスは排出ガスとして排出される。

【0028】該シングルジャケットチューブ形反応器10と従来の反応器の操作条件は同様であり、水蒸気改質に使われる触媒は銅-亜鉛触媒で、Nissan Girdler社の製

品G66Bを使用する。操作条件の温度は 350°Cで、メタノールを水蒸気改質の原料に用い、その原料の反応器に供給される量は $8\text{h}^{-1}\text{WHSV}$ (重量空間速度) で、水蒸気と炭素

* 素の比は 1.2 : 1である。テストの結果を表5に示す。

【0029】

【表5】

表 5

	メタノール 転化率 wt%	H_2 透過量 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	H_2 純度 %	残留ガス $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	残留ガス組成、 Vol%		
					H_2	CO	CO_2
図1の 設備	100	2.7	99.9	5.5	60.7	6.6	32.7
従来の 反応器	99.5	—	—	8.1	74.0	5.2	20.8

【0030】従来の反応器に比べて、本発明の図1の設備は直接実質上の純水素ガスを製造できて、従来の反応器によって製造された水素ガスは更に純化しなければ純水素ガスを得られない。ここで注意すべきことは、本発明の図1の装置のメタノール転化率は従来の反応器よりもやや高いことである。

【0031】図2に示すのは、本発明によって形成されたダブルジャケットチューブ形反応器20で、図1のシングルジャケットチューブ形反応器10と比較すると、該ダブルジャケットチューブ形反応器20は外側ケーシング21を具えて、該外側ケーシングにより酸化室22を仕切り、該酸化室22は酸化触媒ベッド23を含んで、該酸化触媒ベッド23が図1のシングルジャケットチューブ形反応器10を被覆する。該酸化室22は接続装置(図示せず)を介して該改質室12と連通し、該酸化室22により不透過ガスは※

表 6

	メタノール 転化率 wt%	H_2 透過量 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	残留ガス組成、 Vol%		
			H_2	CO	CO_2
D. ジャケットチューブ形 反応器	100	2.6	25.9	4.6	69.5
D. ジャケットチューブ形 反応器	100	2.7	60.7	6.6	32.7

【0035】表6が示すように、酸化触媒23を装着したダブルジャケットチューブ形反応器20の出口で排出されるガスの水素ガス及び一酸化炭素含有量は大幅に低減する。

【0036】【実施例5】本実施例はメタノールの供給速度による水素ガス発生率に対する影響を検討するもので、メタノールの供給速度WHSV及び料/膜面積比(メタ

※酸化及び転化されて無汚染ガスとして排出される。

【0032】【実施例4】図2のダブルジャケットチューブ形反応器20の酸化室及びその内部の酸化触媒Pd/Al₂O₃を除いて、ダブルジャケットチューブ形反応器20と図1のシングルジャケットチューブ形反応器10を同じ操作条件で多数のテストにかける。

【0033】改質触媒ベッドとして銅-亜鉛触媒を使用する。改質室内の反応温度及び圧力はそれぞれ 350°C及び6atm (0.61MPa) で、メタノールの原料供給速度は $8\text{h}^{-1}\text{WHSV}$ 、且つ水蒸気と炭素の比は 1.2 : 1である。酸化室22へ進んで該不透過ガスを酸化する空気速度は $1200\text{h}^{-1}\text{GHSV}$ (ガス空間速度(gas hourly space velocity))である。そのテストの結果を表6に示す。

【0034】

【表6】

ノール供給速度とパラジウム薄膜表面積の比)のほか、本実施例における実験用の反応器及び条件は実施例4と同様である。本実施例によるテストの結果を表7に示す。

【0037】

【表7】

表 7

メタノール供給速度 WHSV, h ⁻¹	料/膜面積比 mole/h・h	H ₂ 透過量 m ³ /m ² ・h	H ₂ ガス発生率 %
5	105	3.16	41
10	104	2.92	38
15	104	1.94	26

【0038】表7の結果から水素ガスの発生率はメタノールの供給速度が速くなると低下することが分かる。

【0039】〔実施例6〕本実施例は料/膜面積比による水素ガス発生量に対する影響を検討するもので、メタノールの供給速度WHSV及び料/膜面積比のほかは、実験

* 用の反応器及び条件とも実施例4と同様であり、そのテストの結果を表8に示す。

【0040】

【表8】

表 8

メタノール供給速度 WHSV, h ⁻¹	料/膜面積比 mole/h・m ²	H ₂ 透過量 m ³ /m ² ・h	H ₂ ガス発生率 %
5	103	2.74	36
5	52	2.54	66
10	204	2.87	19
10	104	2.92	38
15	155	2.26	20
15	78	1.82	32

【0041】表8から料/膜面積比が半分まで低下すると水素ガス発生率が二倍になることが分かる。

【0042】〔実施例7〕本実施例はダブルジャケットチューブ形反応器の排出ガスが無汚染ガスであることを証明するもので、メタノール供給速度WHSV及び料/膜面

* 積比のほかは、実験用反応器及び条件とも実施例4と同様であり、テストの結果を表9に示す。

【0043】

【表9】

表 9

メタノール 供給速度 WHSV, h ⁻¹	料/膜 面積比 mole/h・m ²	H ₂ 透過量 m ³ /h・m ²	H ₂ ガス 発生率 %	排出ガス組成 Vol%		
				H ₂	CO	CO ₂
1	22	1.36	85	0	0	100
3	62	2.80	62	0	0	100
5	52	2.54	66	0	0	100
5	105	3.16	41	8.8	1.6	89.6

【0044】表9は改質されるガス中の不透過ガス内の水素ガス及び一酸化炭素が完全に転化して無汚染ガスとして排出されるのを示す。

【0045】〔実施例8〕本実施例は水素ガス発生率と改質圧力との関係を検討するもので、改質室内の圧力の

40 ほかは、実験用反応器及び条件とも上記実施例4と同様であり、そのテストの結果を表10に示す。

【0046】

【表10】

表 10

改質室内の内部圧力 atm	水素ガス透過量 $\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$	水素ガス発生率 %
3	0.53	7
6	2.92	38
9	3.25	42

【0047】表10から水素ガス発生率は反応圧力の上昇に応じて高くなることが分かる。

【0048】〔実施例9〕本実施例は水素ガス発生率と改質温度との間の関係を検討するもので、改質室内の温*

表 11

改質室内の温度 ℃	水素ガス透過量 $\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$	水素ガス発生率 %
325	2.40	32
350	2.92	38
375	3.14	41

【0050】表11から水素ガス発生率が反応温度の上昇につれて増加することが分かる。

【0051】図3に示す如く、マルチジャケットチューブ形反応器30は外側ケーシング31を含んで、該外側ケーシング31が酸化触媒ベッド33を収容するのに使われる酸化室を画成して、4本の管状部材34が該酸化室32に内装されて該酸化触媒ベッド33により被覆され、各管状部材34が更に改質触媒ベッド35及び水素ガス透過性薄膜管14を収納して、それら薄膜管14が上記酸化触媒ベッド33によって隔離される。

【0052】図4に示すのは、本発明によって形成された水素ガス製造用のもう一種のマルチジャケットチューブ形反応器40であり、該マルチジャケットチューブ形反応器40は外側ケーシング41を具えて、該外側ケーシング41が改質触媒ベッド43を充満した改質室42を画成し、5本の管状部材45を所定間隔に該改質室42内に装設して、該改質触媒ベッド43により被覆し、各管状部材45が更に酸化触媒ベッド47を内装した酸化室46を画成して、複数の薄膜管14を所定間隔に該改質触媒ベッド43内に設け、それら薄膜管14を該酸化触媒ベッド47により隔離する。

【0053】

【発明の効果】上記のように構成された本発明は、比較的低い温度で炭質燃料及び不透過改質ガスを酸化して改質室に熱を供給できる一方、不透過改質ガスを完全に無汚染ガスに転化して排出することができ、該不透過改質ガスを処理するために余分な設備を設ける必要がない。且つ高い水素ガス透過流量を提供して改質温度及び薄膜

*度のほかは、実験用反応器及び条件とも上記実施例4と同様であり、そのテストの結果を表11に示す。

【0049】

【表11】

両側圧力差を比較的低い程度に低めることができるので、該炭質燃料や炭化水素の転化率を高めて、改質温度及び薄膜両側圧力差の低下から比較的低廉な材料で全体反応器を製作できて、熱エネルギーを節減して水素ガス可透過薄膜の機械強度及び安定度に対する悪影響を軽減でき、特に装置の体積をより小型に縮小できて、燃料電池と接続して電動自動車や工場現場発電に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明のシングルジャケットチューブ形反応器の縦断面図。

【図2】本発明のダブルジャケットチューブ形反応器の縦断面図。

【図3】本発明のマルチジャケットチューブ形反応器の横断面図。

【図4】本発明のもう一種のマルチジャケットチューブ形反応器の横断面図。

【符号の説明】

10…シングルジャケットチューブ形反応器

11…外管

12…改質室

13…改質触媒ベッド

14…水素ガス透過性薄膜管

16…水素ガス隔離空間

21…外側ケーシング

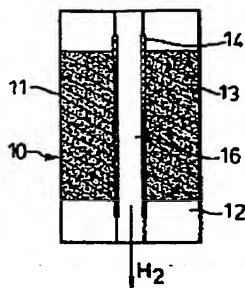
22…酸化室

23…酸化触媒ベッド

40

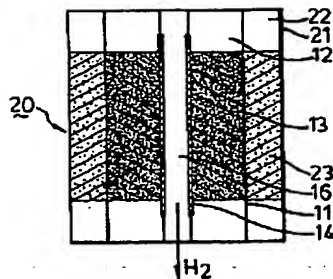
【図1】

図 1



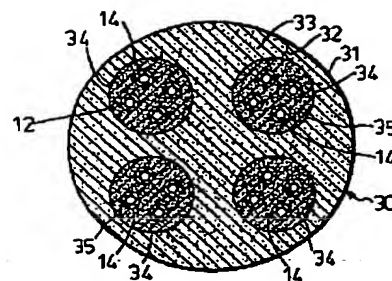
【図2】

図 2



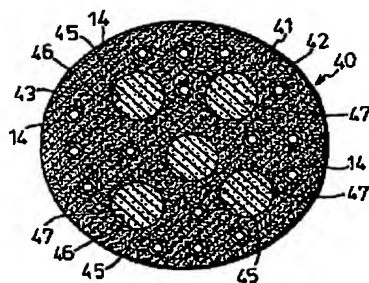
【図3】

図 3



【図4】

図 4



【手続補正書】

【提出日】平成12年7月25日(2000. 7. 25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バラジウム薄膜管、銅を基にした改質触媒ベッドが充填され且つ上記薄膜管を取り囲んでいる改質室、及びバラジウムを基にした酸化触媒ベッドが充填され且つ上記改質室を取り囲んでいる酸化室を含むダブルジャケット形反応器であって、当該薄膜管が水素ガス隔離空間を画成し且つ、ろ過等級が $0.5\mu\text{m}$ の多孔性ステンレス担体と当該ステンレス担体の表面にメッキされたバラジウム層とを含んでいて、このバラジウム層の厚さが $15\mu\text{m}$ であるダブルジャケット形反応器を設け

る工程と、

水蒸気対炭素のモル比が $1.2:1$ であり且つメタノールについての $WHSV$ が 6h^{-1} 未満であるメタノールと水蒸気との混合物を上記改質触媒ベッドへ供給して、 $3.0\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^3$ 未満の流量で上記水素ガス隔離室へ即座に透過する水素と、その他の改質ガスとを製造するため、 300°C の温度と $0.303\sim 0.909\text{MPa}$ ($3\sim 9\text{atm}$)の圧力で水蒸気改質反応を行わせる工程と、

$GHSV$ が 1200h^{-1} の空気を上記酸化触媒ベッドへ供給し、生成した水素と上記その他の改質ガスとを上記改質室から当該酸化触媒ベッドに入らせて、上記生成した水素と上記その他の改質ガスとを無汚染ガスに転化し且つ水蒸気改質反応のための熱を供給する触媒酸化を行わせる工程と、を含む、炭質燃料を水蒸気改質して高純度水素を製造する方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B	3/38	C 0 1 B	3/38
// H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	8/06
			G

(72)発明者 レイ ミン-ホン
 台湾、タイペイ シー、シン-ハイ ル
 ー、4トアン、101シアン、140ノン、64ハ
 ウツ-8

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA28 JA26A KA01
 KA15 KB30 KE03P KE05P
 KE06R KE08P KE12P KE13P
 KE16R MA02 MA06 MA22
 MA31 MB03 MB04 MC02X
 MC03 PA01 PB18 PB20 PB66
 PC69 PC80
 4G040 EA02 EA03 EA06 EB12 EB33
 EB44 EB46 EC01 EC03 EC08
 4G069 AA01 AA02 AA11 BA13A
 BA13B BA18 BB02A BB02B
 BC31A BC31B BC35B BC66A
 BC68A BC72A BC72B BC75A
 CC17 CC32 DA06 EA06 EA08
 EB10
 5H027 AA02 BA01 DD00 DD05 KK01
 KK41